

# تاثیر افزودنی‌های کربنی سیلیسیم کاربید، سیلیسیم-نانولوله کربنی و سیلیسیم-گرافیت بر خواص مکانیکی کامپوزیت $ZrB_2-HfB_2-TiB_2$ ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای

نوع مقاله: علمی پژوهشی

عباس جهانبخش<sup>۱</sup>، زهره بلک<sup>۲\*</sup>، حسین کفاشان<sup>۳</sup>، مهدی عزیزیه<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

<sup>۳</sup> استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

\* zbalak1983@gmail.com

## چکیده:

کامپوزیت‌های دما بالا آنتروپی متوسط بر پایه  $ZrB_2-HfB_2-TiB_2$  با افزودنی‌های سیلیسیم کاربید، سیلیسیم-نانولوله کربنی و سیلیسیم-گرافیت به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای ساخته شدند. تفجوشی نمونه‌ها، در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با مدت زمان نگهداری ۱۰ دقیقه و فشار ۴۰ مگاپاسکال به انجام رسید. تاثیر افزودنی‌های مختلف بر خواص مکانیکی از جمله سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های تفجوشی شده بررسی و تحلیل شد و در نهایت با نمونه بدون افزودنی مقایسه شد. تصاویر اثر فرورنده سختی، مسیر رشد ترک و همچنین سطح شکست نمونه با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) گرفته شد. نتایج افزایش قابل توجهی در مقدار سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های دارای افزودنی کربنی نسبت به نمونه بدون افزودنی نشان داد که این افزایش می‌تواند به دلیل حضور افزودنی‌های کربنی و واکنش‌های آن‌ها با اکسیدهای سطحی و کاهش میزان اکسیدهای سطحی، کاهش درصد تخلخل باز، چگالی نسبی بالاتر (به عنوان مثال ۹۸/۲٪ در نمونه حاوی گرافیت و سیلیسیوم نسبت به نمونه بدون افزودنی ۷۵/۵٪)، افزایش مقدار تشکیل محلول جامد، و کاهش اندازه دانه باشد. همچنین با بررسی مسیر رشد ترک مشاهده شد که سازوکارهای چقرمه شدن از قبیل: انحراف ترک، شکسته شدن ذرات و شاخه‌ای شدن ترک می‌باشند.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۷ بهمن ۱۴۰۲

پذیرش: ۴ اردیبهشت ۱۴۰۳

صفحه ۵۵ تا صفحه ۶۷

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

## کلیدواژه:

$ZrB_2-HfB_2-TiB_2$  سختی،

چقرمگی شکست، تفجوشی

پلاسمای جرقه‌ای

20.1001.1.23222352.1402.0.0.12.3

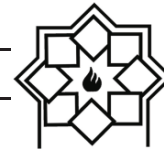
:DOR

## ۱- مقدمه

اتمسفرهای اکسیدی و خورنده بتوانند دماهای بالاتر از ۲۰۰۰

درجه سانتی‌گراد را به مدت زمان طولانی تحمل کنند، برای

امروزه نیاز به مواد جدیدی که علاوه بر قابلیت کارکرد در



کاربرد در صنایع مختلف به‌ویژه صنعت هوافضا به شدت احساس می‌شود. سرامیک‌های فوق‌دمابالا انتروپی متوسط که به‌عنوان گروهی از مواد پیشرفته شناخته می‌شوند، بهترین گزینه برای رفع این نیازها هستند. کاربردهای هوافضایی این سرامیک‌ها یک محدوده وسیعی از مواد حفاظت حرارتی در فضایی‌های مافوق صوت یا هواپیماهای ورود مجدد به جو، قطعات حساس در سیستم‌های پیش‌رانش، لبه‌های هدایت‌کننده، سازه‌های گرمایی و ... را شامل می‌شود. این گروه مواد شامل بورایدها، کاربیدها و نیتريد‌ها مانند:  $\text{ZrB}_2$ ،  $\text{HfB}_2$ ،  $\text{TiB}_2$ ،  $\text{SiC}$ ،  $\text{ZrC}$ ،  $\text{HfC}$  و ... هستند، که دارای خواص ویژه‌ای مانند نقطه ذوب بالا، سختی بالا و مقاومت نسبتاً خوب در برابر اکسایش را دارند [۱-۳]. پژوهش‌های نوین نشان داد که چگالش کامل سرامیک‌های فوق‌دمابالا از جمله بورایدها بدون اعمال فشار بیرونی به هنگام تفجوشی دشوار است زیرا این مواد پیوند اشتراکی قوی و ضریب نفوذ در خود پایینی دارند و همچنین رشد ناهمسانگرد دانه و حبس‌شدن تخلخل‌های ناشی از ساختار بلوری هگزاگونال، چگالش ماده را با چالش روبه‌رو می‌سازد [۴، ۵]. یکی از کاربردهای سرامیک‌های فوق‌دمابالا، پوشش‌دهی ذرات سوخت هسته‌ای (توریوم و اورانیوم) در نیروگاه‌های هسته‌ای است [۶]. علاوه بر این از این مواد در ساخت راکتورهای هسته‌ای فوق‌دمابالا، جاذب‌های خورشیدی و سیستم‌های خورشیدی متمرکزکننده دما بالا نیز استفاده می‌شود [۷].

در پژوهش‌های پیشین نشان داده شد که  $\text{ZrB}_2$  بدون افزودنی تنها به روش پرس گرم در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با فشار ۲۰ تا ۳۰ مگاپاسکال یا در دماهای پایین‌تر (۱۷۹۰ تا

۱۸۴۰ درجه سانتی‌گراد) با فشار بسیار بالا (۸۰۰ تا ۱۵۰۰ مگاپاسکال) چگال می‌شود [۸]. در سال‌های اخیر، تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای نیز برای ساخت سرامیک‌های دما بالا با افزودنی‌های کربنی به کار گرفته شده است که با یک جریان پالسی DC و در پی بهبود سینتیک تفجوشی، منجر به تولید نمونه‌های چگال می‌شود [۹، ۱۰]. اگرچه سرامیک‌های انتروپی متوسط فوق‌دمابالای چگال مزایای بسیاری دارند، اما ویژگی‌های ذاتی آن مانند چقرمگی شکست پایین (شکست زود هنگام به علت شکست ترد) و مقاومت اندک به اکسایش در دمای بالای آن هنوز نیز از محدودیت‌های بزرگ برای استفاده گسترده آن است. یکی از روش‌های غلبه بر مشکلات تولید سرامیک‌های فوق‌دمابالا از جمله بورایدها اصلاح ساختار و ترکیب است، به گونه‌ای که هم‌زمان با افزایش چگالی قابلیت بار نیز حفظ شود. هرچند چقرمگی شکست نا مطلوب سرامیک‌های به‌طور مثال  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$  همچنان مانعی برای کاربرد آن در محیط‌های حساس است. تا به امروز ذرات  $\text{SiC}$ ،  $\text{ZrO}_2$ ، فیبر کربن، گرافیت، نانولوله‌های کربنی و غیره در جهت چقرمه‌کردن سرامیک‌های دما بالای پایه  $\text{ZrB}_2$ ،  $\text{HfB}_2$  افزوده شده است. پژوهشگران ثابت کرده‌اند [۱۱-۱۳] که خواص مکانیکی سرامیک‌های انتروپی متوسط دما بالا با افزودن افزودنی‌های کربنی از جمله گرافیت، کربن نانولوله،  $\text{SiC}$  و ... افزایش چشمگیری در مقایسه با سرامیک‌های انتروپی متوسطی بدون افزودنی از خود نشان می‌دهند.

در این پژوهش، نمونه‌ها با مطالعه پژوهش‌های دیگر به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای تفجوشی شدند. دمای تفجوشی ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان نگهداری ۱۰ دقیقه



تفجوشی همه نمونه‌ها در دمای نهایی ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۱۰ دقیقه و با اعمال فشار ۴۰ مگاپاسکال به انجام رسید.

پس از فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، لایه‌های گرافیت روی سطح نمونه‌ها با سنگ الماسه حذف و سپس نمونه‌ها با استفاده از سنباده پرداخت شدند. چگالی نمونه‌ها سپس اندازه‌گیری شد. سختی نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه سختی‌سنج ویکرز و با اعمال نیروی ۲۰ کیلوگرم (با میانگین ۳ بار تکرار) به‌دست آمد. چقرمگی شکست نمونه‌ها از راه اندازه‌گیری مستقیم طول ترک‌های ناشی از فرورونده ویکرز و با فرمول پیشنهادی توسط انستیس و همکاران (رابطه ۱) تعیین شد. در این رابطه،  $E$  ضریب کشسانی کامپوزیت،  $H_v$  سختی ویکرز،  $L$  نیروی فرورونده و  $C$  میانگین نصف طول ترک ایجاد شده است. طول ترک‌ها از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و با نرم‌افزار (Digimizer for measurement) اندازه‌گیری شد.

(رابطه ۱) 
$$K_{IC} = (0.016 \pm 0.004) \left( \frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \left( \frac{L}{C^{3/2}} \right)$$
 ریزساختار سطوح شکست، اثر محل فرورونده و مسیر رشد ترک نمونه‌های تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.

و فشار به کار برده شده ۴۰ مگاپاسکال در این پژوهش استفاده شده است. خواص مکانیکی از قبیل: سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های دارای افزودنی‌های گرافیت و سیلیسیم، نانولوله کربنی و سیلیسیم و همچنین سیلیسیم کاربرد در مقایسه با نمونه مرجع که ترکیبی از دی‌بوراید زیرکونیوم، هافنیم و تیتانیوم بدون افزودنی کربنی بود بررسی و مقایسه شد.

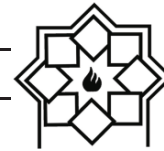
## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش از پودرهای  $TiB_2$ ،  $HfB_2$ ،  $ZrB_2$  به‌عنوان فاز زمینه و گرافیت،  $SiC$  و نانولوله‌های کربنی به‌عنوان افزودنی مواد اولیه استفاده شد. پودرها براساس ترکیب‌های ازپیش تعیین‌شده برای نمونه‌های کامپوزیتی، توزین و همگن‌سازی شدند. نام و ترکیب حجمی نمونه‌ها در جدول شماره ۱ آورده شده است.

بعد از مخلوط کردن پودرها نمونه‌ها جهت آسیاکاری پراثرژی در یک قالب زیرکونیایی قرار دادیم و به مدت ۵ ساعت با گلوله‌های زیرکونیایی عملیات آسیاکاری انجام پذیرفت. سرانجام پودرهای آسیا شده درون قالب گرافیتی با شعاع ۱/۵ سانتی‌متری ریخته شد و فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای در یک کوره پرس‌گرم تحت خلا (مدل تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای 10-20T-) ساخت چین انجام گرفت. فرایند

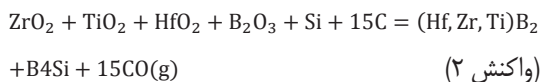
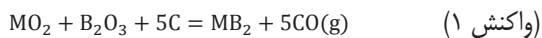
جدول ۱- نام نمونه‌ها و درصد حجمی پودرهای اولیه برای ساخت نمونه‌ها

| نام نمونه‌ها | $HfB_2$ | $ZrB_2$ | $TiB_2$ | $SiC$ | $Si$ (Gr/CNT) |
|--------------|---------|---------|---------|-------|---------------|
| HZTSiC       | ۰/۲۵    | ۰/۲۵    | ۰/۲۵    | ۰/۲۵  | -             |
| HZTSCNT      | ۰/۲۵    | ۰/۲۵    | ۰/۲۵    | -     | ۰/۲۵          |
| HZTSGr       | ۰/۲۵    | ۰/۲۵    | ۰/۲۵    | -     | ۰/۲۵          |
| HZT          | ۰/۳۳    | ۰/۳۳    | ۰/۳۳    | -     | -             |



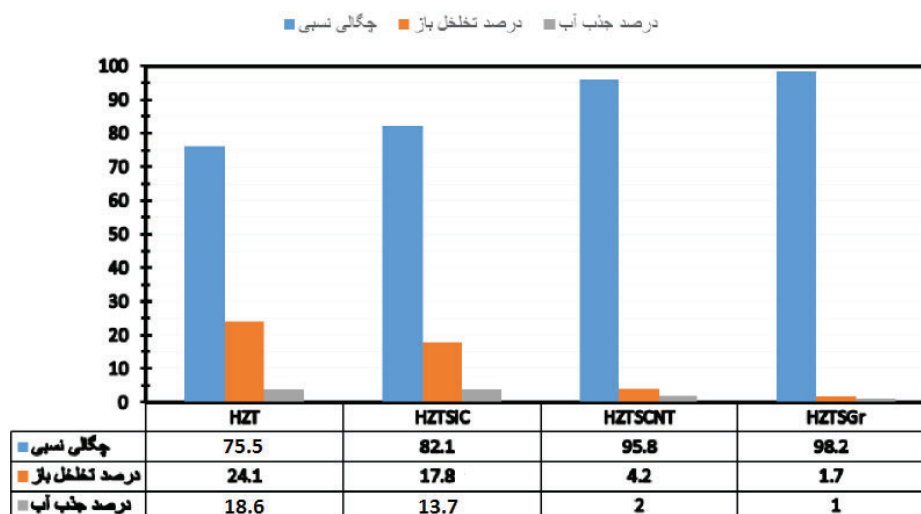
## ۳- نتایج و بحث

موضوع می‌تواند به دلیل حذف اکسیدهای سطحی برطبق واکنش ۱ و تشکیل محلول جامد  $(\text{Hf,Zr,Ti})\text{B}_2$  برطبق واکنش ۲ در حین فرایند تفجوشی باشد که هر دو واکنش نیز از نظر ترمودینامیکی انجام‌پذیر هستند.



برای مثال تخلخل‌های موجود در یک نمونه، هیچ‌گونه مقاومتی در برابر فشار وارده ناشی از اثر فرورونده ویکرز از خود نشان نمی‌دهند و از این رو تغییر شکل در سطح قطعه در معرض آزمون سختی‌سنجی، آسان‌تر رخ می‌دهد و عدد سختی کمتری گزارش می‌شود. از همین رو سختی کامپوزیت‌هایی که دارای درصد تخلخل بالاتری بعد از فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای هستند پایین‌تر از سختی کامپوزیت‌هایی است که درصد تخلخل باز کمتری دارند است.

چگالی نسبی هر ماده یکی از شاخص‌های تعیین‌کننده خواص مکانیکی (از جمله سختی و چقرمگی شکست) آن ماده است [۱۴]. شکل ۱ نمودار چگالی نسبی، درصد تخلخل باز و درصد جذب آب نمونه‌های کامپوزیتی تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۴۰ Mpa و زمان نگهداری ۱۰ دقیقه برحسب افزودنی‌های اضافه‌شده به آن‌ها رسم شده است. همان‌طور که از شکل پیداست نمونه HZTSGr که دارای افزودنی‌های گرافیت و سیلیسیم به‌طور مجزا است بیش‌ترین مقدار چگالی نسبی، کم‌ترین مقدار درصد تخلخل باز و کم‌ترین مقدار درصد جذب آب را در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارد. نمونه HZTSCNT نیز که دارای افزودنی‌های نانولوله‌های کربنی (CNT) و سیلیسیم به‌طور مجزا است، مقدار چگالی نسبی بیش‌تر، درصد تخلخل باز و جذب آب کم‌تری در مقایسه با نمونه دارای افزودنی SiC (HZTSiC) و نمونه فاقد افزودنی کربنی (HZT) دارد که این



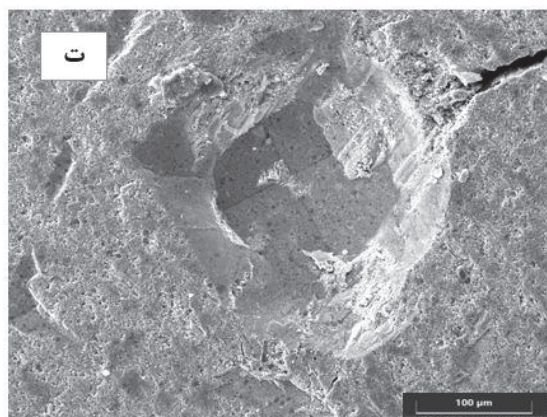
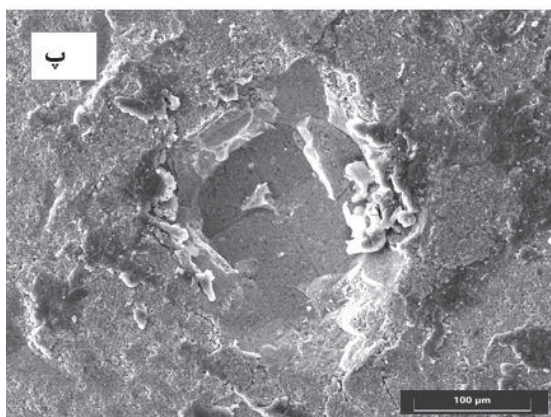
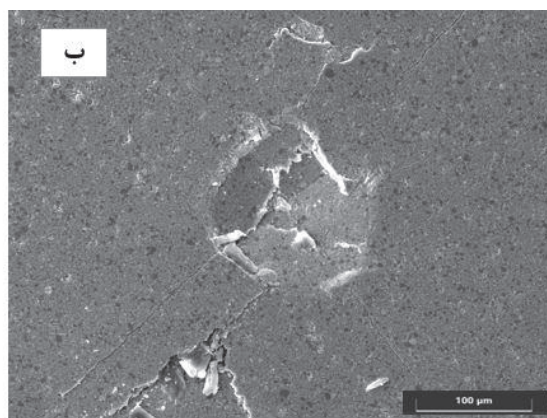
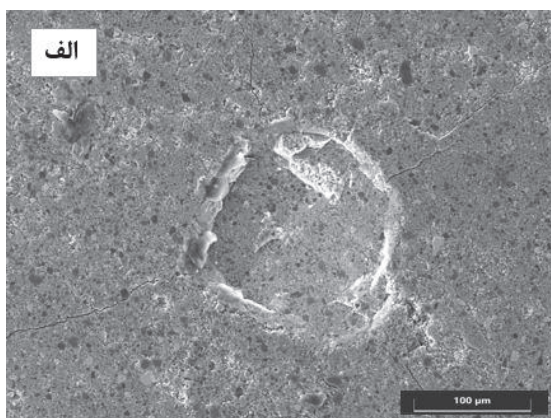
شکل ۱- نمودار چگالی نسبی، درصد تخلخل باز و درصد جذب آب نمونه‌های کامپوزیتی تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۴۰ MPa و زمان نگهداری ۱۰ دقیقه



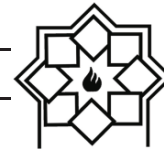
شکل ۳ مقدار سختی نمونه‌های کامپوزیتی بعد از فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای را برحسب افزودنی‌های آن‌ها نشان داده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت و از شکل می‌توان نتیجه گرفت نمونه HZTSGr که دارای افزودنی‌های Si، Gr به‌طور مجزا است در مقایسه با سایر نمونه‌های کامپوزیتی در این پژوهش دارای بیش‌ترین مقدار سختی (۲۴/۷۸ گیگاپاسکال) و نمونه HZT که بدون افزودنی است دارای کم‌ترین مقدار سختی (۱۴/۲۱ گیگاپاسکال) هستند. همان‌طور که در قبل اشاره شد عوامل مختلفی بر مقدار سختی کامپوزیت‌ها تاثیرگذار هستند.

براساس مطالعات پیشین تخلخل‌ها، اندازه دانه و وجود فاز ثانویه (نوع و میزان) در ترکیب کامپوزیت‌ها فاکتورهای اثرگذار بر روی سختی کامپوزیت‌ها هستند [۱۵].

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM از محل اثر فرورونده ویکرز بعد از آزمون سختی‌سنجی با نیروی ۲۰ کیلوگرم نمونه‌های تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده با افزودنی‌های متفاوت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود بعد از انجام سختی‌سنجی در گوشه‌های محل اثر فرورونده سختی ویکرز می‌توان ترک‌های به وجود آمده و مسیر گسترش ترک را به‌وضوح دید.



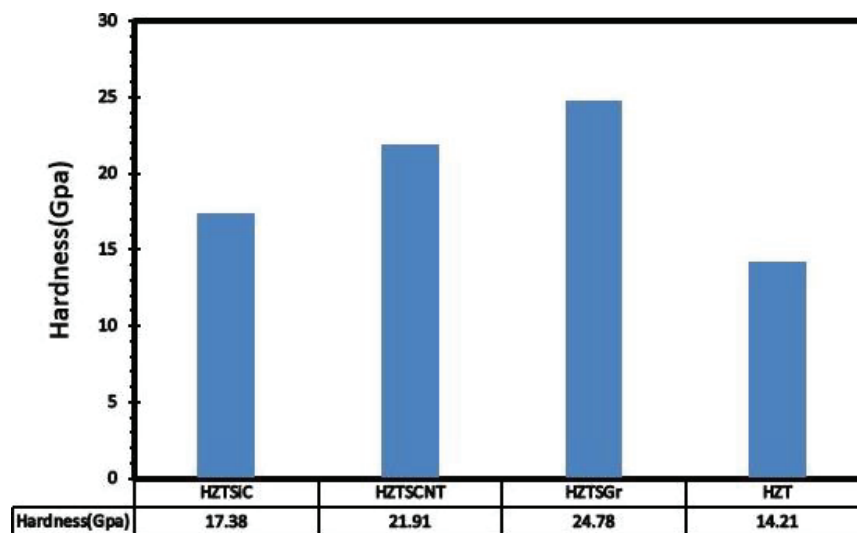
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM از محل اثر فرورونده ویکرز (الف) HZTSiC (ب) HZTSCNT (پ) HZTSGr (ت) ساخته‌شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای



در نمونه HZTSGr حضور افزودنی کربنی گرافیت و سیلیسیم به‌طور مجزا می‌تواند باعث واکنش آن با ناخالصی‌های اکسیدی در حین فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، تشکیل محلول جامد، فازهای ثانویه جدید، کاهش درصد تخلخل باز، افزایش چگالی نسبی و در نتیجه افزایش سختی شود. مقدار چگالی نسبی و درصد تخلخل باز و درصد جذب آب یکی از شاخص‌ترین عوامل تاثیرگذار بر خواص مکانیکی از جمله مقدار سختی است [۱۶]. همان‌طور که از شکل شماره ۳ پیداست نمونه HZTSGr دارای بیش‌ترین مقدار چگالی نسبی و کم‌ترین مقدار درصد تخلخل است که این موضوع می‌تواند دلیلی برای سختی بالای این نمونه به نسبت سایر نمونه‌ها باشد. شاهدهی اصل و همکاران [۱۷] تاثیر افزودن نانوغرافیت بر سختی و چقرمگی شکست کامپوزیت‌های  $ZrB_2-SiC$  ساخته‌شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای را بررسی کردند و آن‌ها نیز نتایجی مشابه با نتایج به‌دست آمده ما گزارش کردند. به‌طوری که با افزودن مقدار گرافیت با درصدهای مختلف مقدار سختی در مقایسه با نمونه بدون

افزودنی افزایش یافته بود. شاهدهی اصل و همکاران [۱۸] در یک تحقیق دیگر نیز با افزودن گرافیت به ترکیب بورایدی با روش پرس داغ شاهد افزایش مقدار سختی با افزودن افزودنی‌های کربنی بودند. بلک و همکاران [۱۱] در مقاله‌ای تاثیر افزودن نانولوله‌های کربنی بر ترکیب  $HfB_2-TiC$  ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای بر ریزساختار و خواص مکانیکی آن بررسی کردند. نتایج نشان داد که بعد از اضافه کردن CNT به ترکیب اولیه مقدار سختی به دلیل تشکیل محلول جامد، کاهش درصد تخلخل باز افزایش یافته بود.

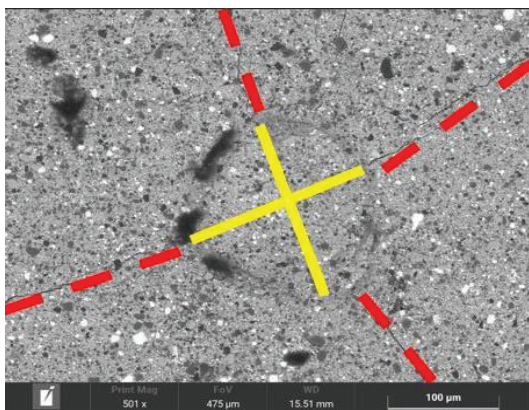
یکی دیگر از عواملی که بر سختی کامپوزیت‌ها اثرگذار است اندازه دانه است. چامبرلین و همکاران [۱۶] نتیجه گرفتند که اندازه دانه بزرگ، فرکانس (سرعت) نابجایی‌هایی که با مرزدانه‌ها برخورد می‌کنند را کاهش می‌دهد و آن نیز میزان تنش مورد نیاز برای تغییر شکل را کاهش می‌دهد و در نتیجه مقدار سختی کاهش می‌یابد. بنابراین واضح است که اندازه دانه تاثیر بسزایی بر روی سختی دارد.



شکل ۳- مقدار سختی نمونه‌های کامپوزیتی بعد از فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای



می‌کنیم بیش‌ترین درصد تخلخل باز در نمونه‌های تفجوشی شده مربوط به نمونه HZT که دارای تقریباً کم‌ترین مقدار چقرمگی شکست، و کم‌ترین درصد تخلخل باز مربوط به نمونه HZTSGr گزارش شده است که دارای بیش‌ترین مقدار چقرمگی شکست است.



شکل ۴- تصویر SEM محل اثر فرورونده و ترک‌های به وجود آمده برای نمونه HZTSiC

به‌طور کلی افزودن افزودنی‌های کربنی به سرامیک‌های انتروپی متوسط دما بالا مانند:  $\text{TiB}_2$ ،  $\text{HfB}_2$ ،  $\text{ZrB}_2$ ، نه تنها باعث بهبود چگالی، کاهش درصد تخلخل باز و افزایش سختی می‌شود بلکه روی مقدار چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی نیز تاثیرگذار است. همان‌گونه که از شکل می‌توان نتیجه گرفت برای نمونه HZTSiGr که دارای افزودنی‌های مجزای Si، Gr است، بیش‌ترین مقدار چقرمگی شکست به‌دست آمده است. براساس تحلیل‌های صورت گرفته، چقرمگی شکست نمونه HZTSiGr در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌تواند به دلایل زیر باشد:

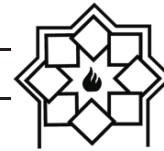
(۱) افزودن گرافیت و Si و واکنش‌های آن با اکسیدهای سطحی منجر به احیای اکسیدها می‌شود و درصد اکسیدهای

برطبق بررسی‌های صورت گرفته نمونه HZTSGr که دارای بیش‌ترین مقدار سختی است، از نظر اندازه دانه نیز بعد از فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای ریزدانه‌ترین نمونه کامپوزیتی به‌شمار می‌آید که این نتیجه به‌دست آمده در توافق با نتایج دیگران است و نشان می‌دهد که هرچه اندازه دانه کوچک‌تر باشد مقدار سختی کامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد. به‌عنوان نتیجه‌گیری نهایی از فاکتورهای تاثیرگذار بر مقدار سختی یک چالش بین دو فاکتور اصلی در حضور افزودنی‌های کربنی بر روی مقدار سختی وجود دارد: (۱) درصد تخلخل‌ها (۲) اندازه دانه فازهای ثانویه.

### ۳-۱- چقرمگی شکست

برای ارزیابی و محاسبه چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی بعد از فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، تصاویر SEM از مسیر گسترش ترک‌های تولید شده در اثر فرورونده ویکرز برای همه نمونه‌ها گرفته شد. شکل ۴ تصویر SEM محل اثر فرورونده و ترک‌های به وجود آمده برای نمونه HZTSiC را به نمایش گذاشته است. همان‌طور که از شکل پیداست خطوط زرد و خطوط خاچین قرمز به ترتیب قطره‌های عمودی و افقی اثر فرورونده ویکرز و همچنین طول ترک‌ها برای محاسبه چقرمگی شکست را به ما نمایش می‌دهد.

مقادیر محاسبه شده برای چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی براساس رابطه انستیس در شکل شماره ۵ نمایش داده شده است. با مقایسه مقدارهای چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای می‌توان تاثیر منفی تخلخل باز زیاد بر روی مقدار چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی را آشکار کرد. در این پژوهش همان‌طور که در شکل شماره ۵ مشاهده



سطحی کاهش می‌یابد.

(۲) دارای کم‌ترین درصد تخلخل باز

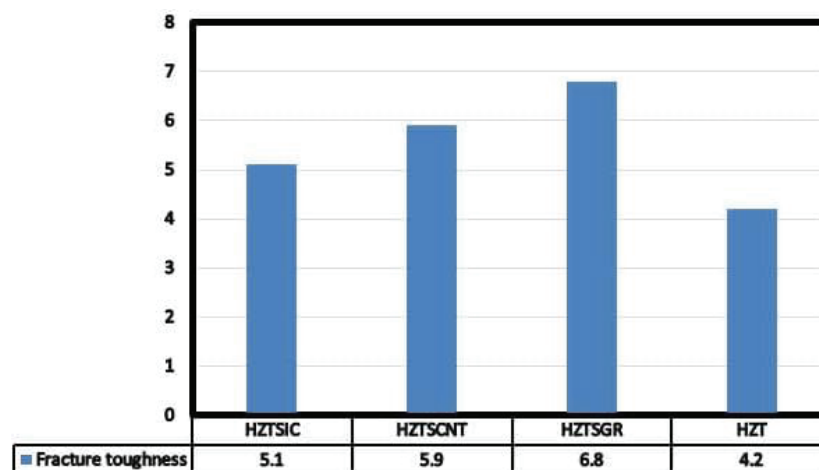
(۳) چگالی نسبی بالا

(۴) بیش‌ترین مقدار تشکیل محلول جامد

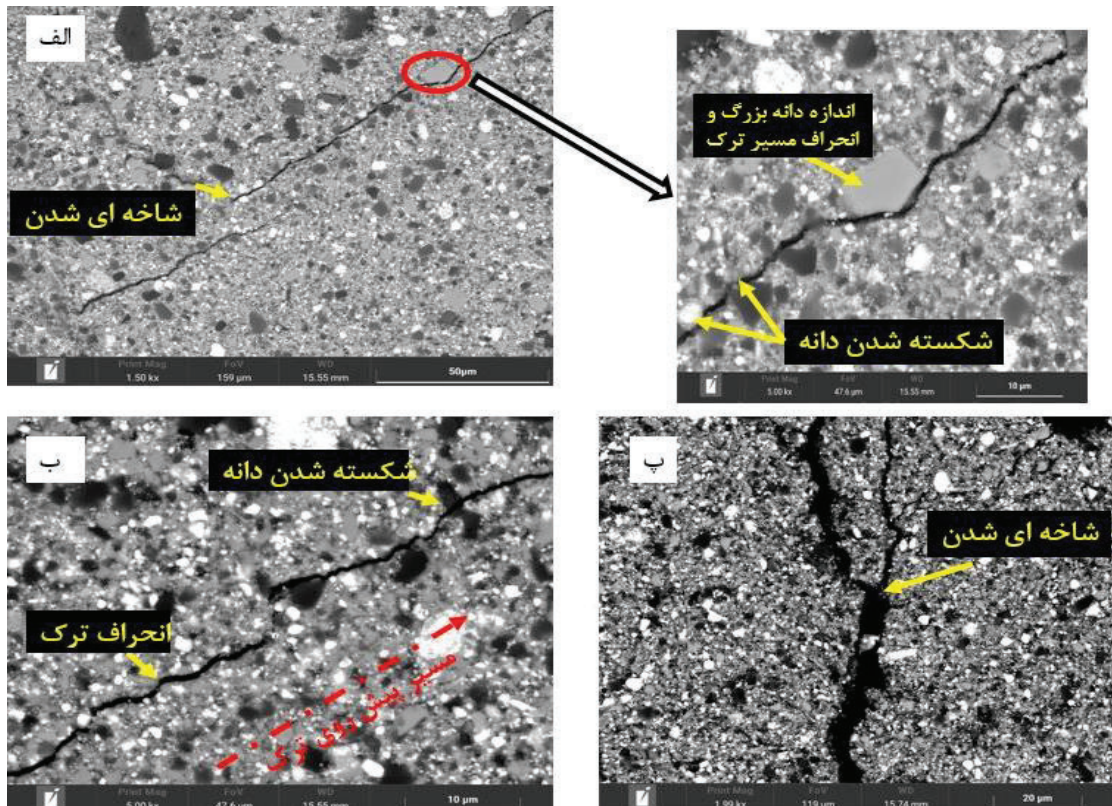
یکی دیگر از عوامل تاثیرگذار بر افزایش مقدار چقرمگی شکست انحراف ترک در اثر حضور فازهای ثانویه است که در تمام نمونه‌ها مشخص شده است. تصاویر FESEM از گسترش مسیر ترک‌های به وجود آمده ناشی از اثر فرورونده ویکرز در سطح پولیش شده نمونه‌های کامپوزیتی در شکل ۶ نشان داده شده است. به‌طور کلی می‌توان گفت مسیر گسترش ترک هرچه دارای پیچ‌وخم‌های بیش‌تری باشد، نمونه مربوطه دارای چقرمگی شکست بیش‌تری خواهد بود. در واقع پریپیچ‌وخم بودن مسیر پیشروی ترک یک شاخص کیفی از جذب بیش‌تر انرژی ترک هنگام گسترش آن است. برهم‌کنش‌های ترک‌های ناشی از اثر فرورونده ویکرز با فازهای ثانویه موجود در ماده کامپوزیتی منجر به انحراف ترک می‌شود. هرچه تعداد و زاویه انحراف ترک بیش‌تر باشد نمونه کامپوزیتی به چقرمگی شکست بالاتری دست

خواهد یافت.

باتوجه به شکل ۶، افزون بر انحراف ترک، سازوکارهای چقرمه‌سازی دیگری همچون شکسته‌شدن ذرات و شاخه‌ای شدن ترک نیز در نمونه‌های کامپوزیتی مشاهده شده است. بنابراین افزایش مقدار چقرمگی شکست را می‌توان به این سازوکارهای چقرمه‌سازی نسبت داد. در شکل الف که مربوط به نمونه HZTSiC است، در مسیر رشد ترک هر دو حالت ممکن شکست رخ دهد. اول آن که اگر ترک ذرات را بشکند و دوم آنکه ترک در اثر برخورد با فازهای ثانویه آن‌ها را دور بزند [۱۸]. در حالت اول ترک باید انرژی بسیار زیاد داشته باشد و دانه را بشکند در نتیجه شکست از نوع درون‌دانه‌ای خواهد بود که چقرمگی شکست را کاهش خواهد داد. با توجه به تصاویر FESEM در شکل این موضوع در چند دانه بیش‌تر مشاهده نشده است. در حالت دوم ترک انرژی کافی برای شکست ذرات را ندارد و آن‌ها را دور می‌زند. این حالت شکست که به شکست بین‌دانه‌ای مشهور است منجر به افزایش چقرمگی شکست می‌شود که در تصاویر به‌وضوح دیده می‌شود.



شکل ۵- مقدار چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی بعد از فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای

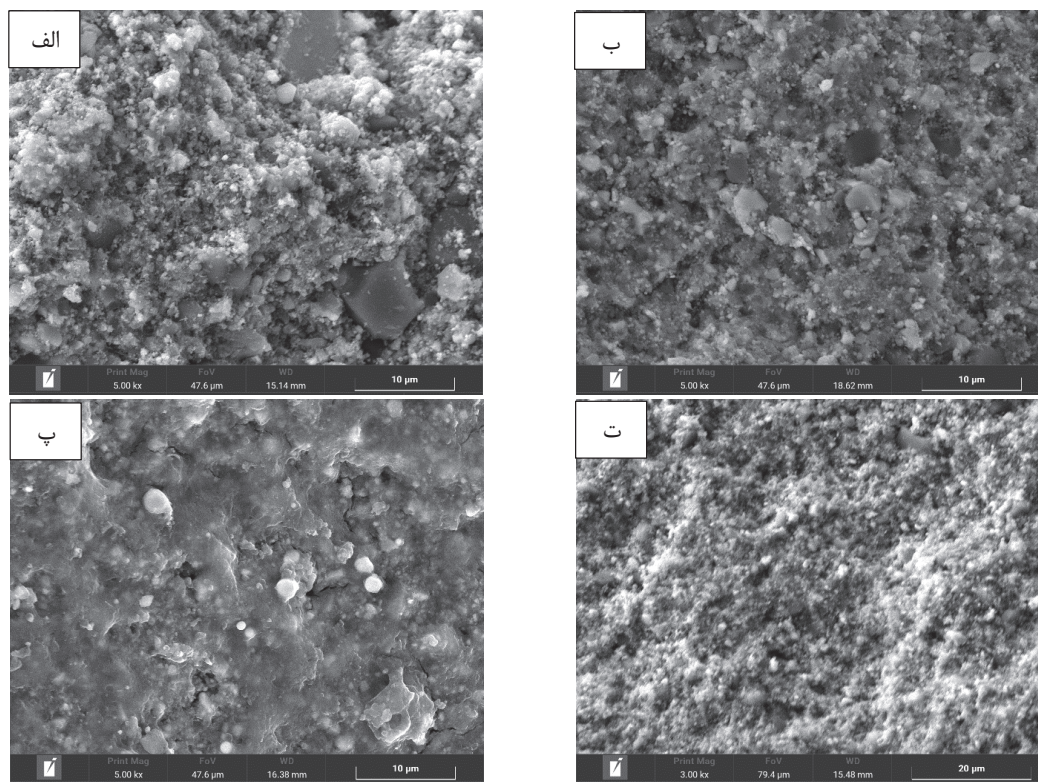
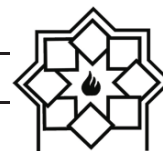


شکل ۶- تصاویر FESEM از گسترش مسیر ترک‌های به وجود آمده ناشی از اثر فرورونده ویکرز در سطح پولیش شده نمونه‌های

کامپوزیتی الف) HZTSiC (ب) HZTSCNT (پ) HZTSGr

دیگر می‌باشد. حفرات ریز، مناطق تغییر شکل پلاستیک، ترک‌های به وجود آمده، کنده شدن دانه‌ها و انحراف ترک در اثر وجود فاز ثانویه نشان می‌دهد که شکست هم به صورت نرم و هم به صورت ترد صورت گرفته است. یکی از عوامل مهم تاثیرگذار بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها از جمله سختی و چقرمگی شکست، چگالی نسبی آن‌ها بود که در قبل به آن اشاره شد. همان‌طور که در سطوح شکست نمایش داده در شکل بالا می‌توان به وضوح مشاهده کرد که نمونه‌های ب و پ که دارای افزودنی‌های کربنی و سیلیسیم به‌طور مجزا هستند سطحی چگال، بدون حفره و کم‌ترین درصد تخلخل و اکسیدهای سطحی از خود نشان داده‌اند.

در تمام نمونه‌های دیگر نیز تمام سازوکارهای تاثیرگذار بر روی چقرمگی که قبلاً ذکر شد دیده شده است که می‌تواند دلیلی بر افزایش چقرمگی شکست آن‌ها با نمونه بدون افزودنی کربن باشد. شکل ۷ تصاویر سطح شکست نمونه‌های کامپوزیتی بعد از فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای را به نمایش گذاشته است. در شکل هم شکست درون دانه‌ای و هم شکست بین دانه‌ای را در نمونه‌های مختلف می‌توان دید. همان‌طور که از شکل پیداست تعداد حفره‌های موجود در شکل الف و ت به نسبت دو شکل ب و پ بیش‌تر است که این موضوع نیز تاییدی بر درصد بالای تخلخل باز این نمونه‌ها و خواص مکانیکی پایین آن‌ها به نسبت دو نمونه



شکل ۷- تصاویر سطح شکست نمونه‌های کامپوزیتی بعد از فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای نمونه‌های الف) HZTSiC ب) HZTSCNT پ) HZTSGr ت) HZT

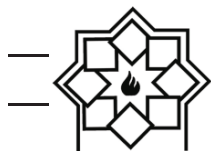
#### ۴- نتیجه‌گیری

گیگاپاسکال افزایش یافته بود. چقرمگی شکست نیز به نسبت نمونه فاقد افزودنی از ۴/۲۱ تا ۶/۸ مگاپاسکال جذر متر در نمونه HZTSGr افزایش یافته بود که این افزایش به فعال شدن سازوکارهای متفاوت از جمله: کاهش میزان تخلخل‌های باز، افزایش چگالی نسبی، مسیر رشد ترک، اندازه دانه و سازوکارهای دیگر نسبت داده شد. در دو نمونه HZTSiC و HZTSCNT نیز به نسبت نمونه بدون افزودنی (HZT) افزایش در مقدار سختی و چقرمگی شکست مشاهده کردیم ولی بهترین نتایج مربوط به نمونه HZTSiGr گزارش شد.

#### مراجع

[1]. Clougherty, E.V., D. Kalish, and

در این پژوهش، خواص مکانیکی نمونه‌های دارای افزودنی‌های با نمونه مرجع بدون افزودنی که به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای ساخته شده بودند از نظر سختی و چقرمگی شکست بررسی و مقایسه شد. کامپوزیت‌های فاقد افزودنی و همچنین کامپوزیت‌های دارای افزودنی با ترکیبات مشخص به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه و تحت فشار ۴۰ مگاپاسکال در شرایط خلا ساخته شدند. با افزودن افزودنی گرافیت و سیلیسیم به‌طور مجزا در نمونه HZTSGr مشاهده شد که مقدار سختی در مقایسه با نمونه فاقد افزودنی HZT از ۱۴/۲۱ به ۲۴/۸۷



- HfB<sub>2</sub>-based composites in the presence of TiC and CNT." *Materials Chemistry and Physics* 287 (2022): 126244.
- [12]. Kavakeb, K., Balak, Z., & Kafashan, H. (2019). Densification and flexural strength of ZrB<sub>2</sub>-30 vol% SiC with different amount of HfB<sub>2</sub>. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 83, 104971.
- [13]. Barbarossa, Simone, et al. "Ultra high temperature high-entropy borides: Effect of graphite addition on oxides removal and densification behaviour." *Ceramics International* 47.5 (2021): 6220-6231.
- [14]. M. ShahediAsl, M. Ghassemi Kakroudi, "A processing-microstructure correlation in ZrB<sub>2</sub>-SiC composites hot-pressed under a load of 10 MPa," *Universal Journal of Materials Science*, vol. 3, pp. 14-21, 2015.
- [15]. Z. Balak, M. Zakeria, M.R. Rahimipura, E. Salahia, H. Nasiri, Effect of open porosity on flexural strength and hardness of ZrB<sub>2</sub>-based composites, *Ceramics International* 41 (2015) 8312-8319.
- [16]. Adam L. Chamberlain, William G. Fahrenholtz, Gregory E. Hilmas, Pressureless sintering of zirconium diboride, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2) (2006) 450-456.
- [۱۷]. ز. احمدی، م. جابری زمهریز، م. شاهی اصل، س پرویزی، "تأثیر افزودنی نانوگرافیت بر رفتار چگالش کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیوم-کاربید سیلیسیم ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای" *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، پذیرفته شده ۱۳۹۶.
- [18]. M. ShahediAsl, M. Ghassemi Kakroudi, R. Abedi Kondolaji, H. Nasiri, "Influence of graphite nano-flakes on densification and mechanical properties of hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC composite," *Ceramics International*, vol. 41, p. 5843-5851, 2015.
- E.T. Peters, Research and development of refractory oxidation resistant diborides. Part II, 1968. 5.
- [2]. Grimvall, G. and A. Fernández Guillermet. Phase stability properties of transition metal diborides. in *AIP Conference Proceedings*. 1991. American Institute of Physics.
- [3]. Justin, J. and A. Jankowiak, Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability. *Aerospace Lab*, 2011(3): p. 1-11.
- [4]. Fahrenholtz, W.G., et al., Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. 90(5): p. 1347-1364.
- [5]. Zhu, S., et al., Pressureless sintering of zirconium diboride using boron carbide and carbon additions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. 90(11): p. 3660-3663.
- [6]. Pierson, H.O., Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. 1996: William Andrew.
- [7]. Silvestroni, L., et al., Joining of ultra-refractory carbides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. 32(16): p. 4469-4479.
- [8]. Kalish, D., E.V. Clougherty, And K. Kreder, Strength, fracture mode, and thermal stress resistance of HfB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 1969. 52(1): p. 30-36.
- [9]. Asl, M.S., et al., Contribution of SiC particle size and spark plasma sintering conditions on grain growth and hardness of TiB<sub>2</sub> composites. *Ceramics International*, 2017. 43(16): p. 13924-13931.
- [10]. Balbo, A. and D. Sciti, Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> ultra-high-temperature ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 2008. 475(1-2): p. 108-112.
- [11]. Abdel-Karim, Noor Abdel-Saheb, Zohre Balak, and Mehdi ShahediAsl. "Fabrication and characterization of



- [19]. W. M. Guo, G. J. Zhang, Y. M. Kan, P.L. Wang, "Oxidation of  $ZrB_2$  powder in the temperature range of 650–800°C," Journal of Alloys and Compounds, vol. 471, pp. 502-506, 2009.

## **Effect of SiC, Si-CNT and Si-Gr Additives on the Mechanical Properties of ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> Composite Prepared via SPS Method**

**Abbas Jahanbakhsh, Zohre Balak\*, Hosein Kafashan, Mahdi Azizieh**

**Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran**

\* zbalak1983@gmail.com

**Abstract:** Medium entropy high temperature composites based on ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> with carbon additives silicon carbide, silicon-carbon nanotube and silicon-graphite were consolidated by spark plasma sintering method. Sintering of the samples was done at a temperature of 2000°C with a holding time of 10 minutes and a pressure of 40 MPa. The effect of carbon additives on mechanical properties including hardness and fracture toughness of sintered samples was investigated and analyzed and finally compared with the sample without additives. The images of the effect of hardness indent, the crack growth path and also the fracture surface of the sample were taken with a scanning electron microscope (FESEM). The results show a significant increase in the hardness and fracture toughness in the samples with carbon additives compared to without additives; this increase can be due to the presence of carbon additives and their reactions with surface oxides and reducing the amount of surface oxides, reducing the percentage of porosity, higher relative density (For example 98.2% for sample containing Si and Gr in comparison with 75.5% for without additives), increase the amount of solid solution formation, and decrease the grain size. Also, by examining the path of crack growth, it was observed that the mechanisms of toughening are crack deviation, grain fracture, and crack branching.

**Keywords:** ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>, Hardness, Fracture toughness, Spark plasma sintering.